(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号 特表平8-500068

(43)公表日 平成8年(1996)1月9日

(51) Int.Cl. ⁶		設別記号	庁内整理番号	FΙ
B 3 2 B	9/00	Α	9349-4F	
	27/00	Н	8413-4F	
B65D	65/40	D	0330-3E	
	75/00		0330-3E	

		審查請求	未請求	予備審查請求	未請求(全 26 頁)
(21)出願番号	特願平7-501533	(71)出顧人	テトラ	パック(スイン	ス) ソシエテ ア
(86) (22)出顧日	平成6年(1994)6月1日		ノニム		
(85)翻訳文提出日	平成7年(1995)2月2日		スイス	国シーエイチ -	- 1680 ロモン,
(86)国際出願番号	PCT/IB94/00132		ゾーン	アンデュスト!	リエル, ルート ド
(87)国際公開番号	WO94/29103		ラ・	マヤルド(番地が	まし)
(87)国際公開日	平成6年(1994)12月22日	(72)発明者	ルーラ	ン,アン	
(31)優先権主張番号	1666/93-0		スイス	国 シーエィチ	- 1415 モロン
(32)優先日	1993年6月3日	}	ディン,	リュット ドゥ	プセン (番地な
(33)優先権主張国	スイス (CH)		し)		
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, DE,	(72)発明者	ヤコウ,	エム、ベルトラ	ラン
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M			スイス	国シーエィチ -	- 1678 シピリエ
C, NL, PT, SE), AU, CA, JP			ツ(番)	色なし)	
		(74)代理人	弁理士	浅村 皓 (5	13名)

(54) 【発明の名称】 気体および芳香パリア特性を備える包装ラミネート材

(57)【要約】

すぐれた酸素ガスおよび芳香パリア特性を有する、包装 容器のための包装ラミネート材のような多層化材が開示 されている。包装ラミネート材は第1のラミネート材ユ ニット (10a) と第2のラミネート材ユニット (10 b) を有しており、これらは接着剤 (11) からなる中 間層を介して互いに接合されている。前記のラミネート 材ユニットは剛固ではあるが、折り曲げ可能な芯層(1 2) と、これを取囲む熱可塑性プラスチックからなる層 (13、14)を有しており、前配第2のラミネート材 ユニットは熱可塑性プラスチックからなる可撓性に富ん だ基材またはキャリア層(15)を有しており、鉄層 (15) はその表面において、酸素ガスおよび芳香パリ アとして作用し、一般的化学式がxを1.5から2.2 の間の範囲にあるとしてSIO であらわされプラズマ 化学蒸着法によって堆積されたシリコン酸化物からなる 層(16)を担持している。SiO のパリア層を備え た可撓性に富むラミネート材もまた開示されている。

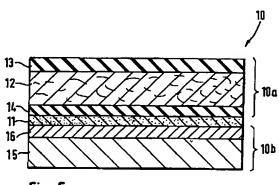
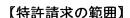


Fig. 5

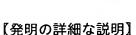


- 1. 液体食品を閉込めるためのパッケージにして、液体食品のための封入容器を形成する形状とされた可撓性に富むラミネート材を有し、該ラミネート材は、xが1.5から2.2の範囲内にあるとしてSiOxからなる第1の層と、前記第1の層が接合される可撓性に富んだ熱可塑性プラスチック材からなる第2の層とを備え、前記第2の層はその隣接部分間に1つのシール部を備えたシーム部を有してシールされた封入容器を形成しているパッケージ。
- 2. 請求項1に記載のパッケージにおいて、前記ラミネート材はこれを折り曲 げてシールされた封入容器を形成するための折り目線を有していることを特徴と するパッケージ。
- 3. 請求項1に記載のパッケージにおいて、前記第1の層は真空中で気化された有機シリコン化合物と酸素の混合物から形成されていることを特徴とするパッケージ。
- 4. 請求項3に記載のパッケージにおいて、前記有機シリコン化合物がヘキサメチル・ダイシロキサンであることを特徴とするパッケージ。
- 5. 請求項4に記載のパッケージにおいて、前記第1の層がPECVD法(プラズマ励起化学蒸着法)によって形成されていることを特徴とするパッケージ。
- 6. 請求項1に記載のパッケージにおいて、前記第2の層がポリエチレンであることを特徴とするパッケージ。
- 7. 請求項1に記載のパッケージにおいて、前記シール部が熱シール部であることを特徴とするパッケージ。
- 8. 請求項1に記載のパッケージにおいて、前記第1の層が前記パッケージの内側において露出していることを特徴とするパッケージ。
- 9. 請求項1に記載のパッケージにおいて、前記ラミネート材は熱可塑性材料からなる第3の層を含んでおり、前記第1の層は前記第2および第3の層の間にあることを特徴とするパッケージ。
- 10. 予め形成されたパッケージブランクであって、x が 1. 5 から 2. 2 の間の範囲にある S i O_X らなる第 1 の層と該第 1 の層が接合された可撓性に富む

熱可塑性材料よりなる第2の層とを有する可撓性ラミネート材を包含し、該ラミネート材はその折り曲げを容易にするための折り目線を有しており、前記第1の層は前記折り目線によって変形されており、そして前記ラミネート材は、更に折り曲げられていたみ易い食品製品のためのシールされた容器を形成するとき前記ラミネート材をシールする手段を包含する予め形成されたパッケージブランク。

- 11.請求項10に記載の予め形成されたパッケージブランクにおいて、シーリングのための前記手段は熱可塑性熱シールを含んでいることを特徴とする予め 形成されたパッケージブランク。
- 12. 請求項10に記載の予め形成されたパッケージブランクにおいて、前記 第1の層は成形された時のパッケージの内側表面を形成するブランクの側上にあ ることを特徴とする予め形成されたパッケージブランク。
- 13.請求項10に記載の予め形成されたパッケージブランクにおいて、前記 ラミネート材は熱可塑性材料からなる第3の層を含んでおり、前記第1の層は前 記第2および第3の層間にあることを特徴とする予め形成されたパッケージブランク。
- 14. 請求項10に記載され、前記第1の層がPECVD法により形成されていることを特徴とする予め形成されたパッケージブランク。





気体および芳香パリア特性を備える包装ラミネート材

技術分野

本発明は包装ラミネート材に関するものであり、より具体的には食料品を包装するためのラミネート材にして改良されたパリア特性を備えたラミネート材に関するものである。

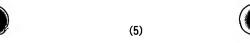
発明の背景

柔軟性に富んだ包装ラミネート材は多年にわたって食料品を包装するために用いられてきた。たとえば、牛乳はラミネート板紙にして両側にポリエチレンのコーティングを有するラミネート部材から作られたカートンにより包装されているが、この場合カートンの表面は互いに熱シールされて所望の形状のカートンが形成される。オレンジジュースのような幾つかの食品はカートンの壁を通しての酸素の貫通のためにそれらの栄養学的価値を失なってしまう。カートンへの酸素の侵入を減じて、ビタミンCのような栄養素の劣化を最小にするため、ラミネート材にはアルミニウムフォイル(箔)の一層を添加してやることが普通である。アルミニウムフォイルはパリア材料としては有効であるが、それを使用するという事は環境上の問題を誘起せしめる。アルミニウムフォイルにかわる実際的な代替物にしてすぐれた酸素、ガスおよび芳香パリア特性を備えつつ、しかも使用後に容易に廃棄可能なものを開発する種々の試みがなされてきた。

食品を包装するプロセスにおいて、カートンブランク(素材)は1つまたはそれ以上の折り曲げ線に沿って折り曲げることにより同カートンが適正な形状にされ、包装材からなる重なり合い部分が形成され、適当な接着剤を添加するかまたは熱可塑性層を互いに熱シーリングすることによりシール部を形成させることが可能である。ラミネート材に折り目をつけるという事はラミネート材に応力を誘起させるが同応力は漏洩を誘起せしめるか、または少なくともラミネート材を十分に弱化させ、その後の取扱い中にカートンの漏洩をもたらす可能性がある。

発明の目的および概要

従来のバリアラミネート材の欠陥に鑑みて、本発明の1つの目的はすぐれたバ



リア特性を有する包装ラミネート材を提供することである。

本発明の別の目的は包装ラミネート材にして、可撓性にすぐれ、通常の包装機械を用いてパッケージへと容易に形成可能なラミネート材を提供することである

別の目的は環境に害を与えること無く容易に廃棄可能な包装ラミネート材を提供することである。

これらの目的はラミネート材の基材の上に化学的プラズマ蒸着によりシリコン酸化物の層を添加したラミネート材によって達成される。堆積されるシリコン酸化物は一般組成が SiO_X であらわされるものであり、xは1.5から2.2の間の範囲内にある。

プラズマ励起化学蒸着法(PECVD法)は既知の手法であり、同手法は本発明にかかり適用される時には、例えばテトラメチル・ダイシリオキセン

(TMDSO) またはヘキサメチル・ダイシリオキセン (HMDSO) のような 気化された有機シリコン化合物と、不活性ガス (例えばヘリウム) および酸素ガスの混合物が真空チャンパ内に送給され、そこでプラズマが点火されると、前記 気化したシリコン化合物が酸素と反応し、関連するシリコン酸化物化合物が形成され、該化合物が真空チャンパ内の冷却された基板すなわち芯層へと堆積または 化学的に結合される。

真空チャンバ内に送給されるガス混合物内の酸素の量を規制することにより、真空チャンバ内の化学反応をコントロールして、このようにして形成されたシリコン酸化物がSiO_Xなる化学式(ただし×は1.5より小さな値から2.5を大幅に上まわる値迄変化する)を占めるようにしてやることが可能である。本発明によれば、前記化学反応は×が1.5と2.2の間にくるようにコントロールされているが、この範囲の×においては形成されたシリコン酸化物化合物が酸素ガスおよび芳香バリア並びに包装ラミネート材にとって価値のある他の特性値に関して最適な特性を示すことが証明されている。

上記化学プラズマ蒸着プロセスのコントロールは、シリコン酸化物化合物が直接基板の表面上に形成され、その際の化学反応の収量が例えば45%のごとく高くなるように、かつまたかくして形成された基板または芯層上のシリコン酸化物

層の緊密性がバリアの観点からして十分高くなり、シリコン酸化物層を極めて薄く作っても所望のバリア特性が失なわれないようにすることが出来るように行なわれている。好ましい基板ないし基材はポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリエチレン・テレフタレート(PET)のような可撓性に富んだ熱可塑性材料である。

PECVD法によって形成されたシリコン酸化物層は破壊する迄にかなりの伸びに耐えることが出来る。このことはシリコン酸化物層をラミネート材内に組込んで液体食品を封入包装する時には特に重要な特性である。典型的には、前記包装ラミネート材はパッケージを形成するための曲げ、折り返しを容易にするためラミネートの表面内に形成された折り曲げ線を備えている。破壊せずに変形出来るシリコン酸化物層の能力によりこれら折り曲げ線に沿っての漏洩は発生しない。プラズマ励起化学蒸着によって形成された薄膜のシリコン酸化物層は液体食品を封入包装するのに特に有用である。

図面の簡単な説明

本発明の好ましい実施例を以下の付図に従って説明する。

第1図は通常の SiO_x とポリエチレンのラミネート材並vに本発明の

SiOxラミネート材に対する伸び率と酸素透過率の関係を示すグラフである。

第2図は本発明に係るSi〇_Xバリア層厚味と酸素透過率の関係を示すグラフである。

第3図は本発明に係る折り曲げ線部を備えた包装ラミネート材の平面図、

第4図は第3図の線4-4に沿って眺めたラミネート材の拡大された横断面図

第5図は本発明の第1の実施例に係る包装ラミネート材を図式的に例示する図

第6図は本発明の第2の実施例に係る包装ラミネート材を図式的に例示する図

第7図は本発明の第3の実施例に係る包装ラミネート材を図式的に例示する図

第8図は本発明の第4の実施例に係る包装ラミネート材を図式的に例示する図

第9図は本発明の第5の実施例に係る包装ラミネート材を図式的に例示する図

第10図は本発明の第6の実施例に係る包装ラミネート材を図式的に例示する 図、

第11図は本発明の第7の実施例に係る包装ラミネート材を示す図、

第12図は SiO_X 層が直接製品と接触している実施例をそれぞれ示す。 好ましい実施例の説明

PECVD法を利用して基材上に薄膜を形成する種々のプロセスが知られてい る。米国特許第4、888、199号は制御条件下にあるプラズマを利用して基 材の表面上に薄膜を堆積するプロセスを記述している。プラズマは囲まれた反応 チャンバ内において形成されており、該チャンバ内には基材が配置され、薄膜が その表面上に堆積される。前記基材は金属、ガラスまたはある種のプラスチック スから形成させることが可能である。空気は高真空度が得られる迄チャンバから ポンプで吸出される。例えば、ヘキサメチルダイシロキセンのような有機シリコ ン化合物が酸素およびヘリウムとともにチャンバ内に導入され、かくしてシリコ ン分子および酸素分子が基材の表面上に堆積される。得られる膜は前記特許第4 ,888,199号によれば極めて硬質であり、ひっかき傷がつきにくく、光学 的に透明であり、可撓性に富んだ基材に良好に付着する薄膜であるとされている 。この特許の開示事項はその全容がここで組入れられている。米国特許第5.2 24,441号には改良されたPECVD法プロセスが記述されており、この特 許もまたその全容が本発明に組入れられている。この特許に記載されたプロセス においては、シリコン酸化物が堆積される基材は約20℃の温度に保持されてお り、基材はポリエチレンテレフタレータ(PET)またはポリカーボネート樹脂 から形成することが出来る。上記特許には、シリコン酸化物膜をして厚味が10 O Å (オングストローム) ~約400 Å (0.0004mils乃至約0.0016 mils) であり、基材は厚味が1. 25×10^5 Å ~ 2 . 5×10^5 Å (約0. 5乃 至1mil)の食品包装用途のものであると記載されている。



牛乳およびジュースのような液体状食品は現在ラミネート化された包装材料から形成されたカートンによりパッケージされている。このパッケージは、ゲーブル(切妻)トップカートンまたはテトラブリクパッケージのような長方形パッケージの形態のものとすることが出来る。ゲーブルトップのカートンは予め切れ目を入れたブランクから形成されており、このブランクは充填機械へと供給され、該機械はブランクを折り曲げるとともに、折り目をシールしてカートンを形成し、同カートンをして液体状食品で充満し、同カートンのトップを閉じてシールする。

長方形パッケージは包装材からなるロール材を徐々にチューブへと形成し、液体 状食品で充満し、熱シーリングにより閉じることで形成してやることが出来る。 両方の場合において、包装材料にはそれを予めえがかれた線に沿って折り曲げ易 くするために折り曲げ線が提供されている。

ゲーブルトップのカートンを形成するための慣用ブランク2が第3図および第4図に示されている。ブランクは包装材料の連続ウェブから形成されており、単一のブランクは第3図内の寸法し部に対応している。折り曲げ線4は刻印加工または他の方法でカートンの内側表面となるべき表面に形成される。ラミネート化されたブランク2は紙または板紙6の芯層6と、典型的にはアルミニウム箔であるバリア層8とを有している。ブランク2はまた低密度ポリエチレン(LDPE)からなる内側製品接触層10とLDPEからなる外側層12(第4図)とを有している。折り曲げ線4は内側LDPE層10、バリア層8および芯層6内に凹部を誘起せしめる。ブランク2がカートンへと折り曲げられ、閉じられると、部分14(第3図)は121℃(250°F)から260℃(500°F)の間の温度で熱シールされ、内側および外側LDPE層が互いに接着される。

 SiO_X の薄肉コーティングはプラズマ励起化学蒸着法(PECVD法)によって熱可塑性基材上にコーティングされた時に有効な酸素バリアを提供するということが見出されている。この SiO_X コーティングは慣用の化学蒸着法によって形成されるシリコン酸化物コーティングよりも高い延性を備えている。本発明に係る SiO_X の層を含んだ包装ラミネート材はバリア層内にクラックや孔を生

ずることなく、通常の包装機械上で折り曲げ、熱シールしてやることが可能である。

第1図に示すように、PECVD法で作成されるシリコン酸化物コーティングは該シリコン酸化物コーティング内にクラックが生じて漏洩を生じさせる迄に実質的な量の伸びに耐えることが出来る。第1図のデータを提供するために試験された特定のラミネート材はプラズマ励起化学蒸着法により堆積されたシリコン酸化物のラミネート材であり、平均厚味は200Åであった。基材は12 μ mの厚味を有するポリエステルのシートであった。第1図に示すように、これと実質的に同一の厚味を有し蒸着法で作成されたコーティングは実質的に酸素透過率を増

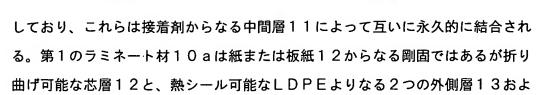
大させることなく耐えられる伸び量はより小さくなっている。これはプラズマ励起化学蒸着法においてはコーティングと基材の間には化学結合が生じているのに対して、慣用の蒸着法においてはそれが生じていないためであると説明出来るように思われる。

薄肉のシリコン酸化物を作成することが望ましい。何故ならば、薄肉の範囲ではコーティングプロセスをより迅速に進めることが出来るからである。また、基材上のコーティングの厚味が大きいと、ラミネート材がカーリングを起し易く、これは後で製造をより困難にするからである。

第2図はラミネート材の酸素透過率とシリコン酸化物層の厚味との関係をグラフにあらわした図である。約50 Å以下ではシリコン酸化物は十分に基材を被覆していないので酸素に対する実質的なバリアの作用を果していない。1000 Åを超えると透過率が増大しているのは内部応力が形成された結果のためと考えられる。好ましくは、上記 SiO_X 層はSolution Solution Solutio

プラズマ励起化学蒸着法により製造されたSiOxバリア層を液体状食品のための包装ラミネート材として利用するためにはある種の付加的層が含まれるべきである。

本発明の包装ラミネート材の1つの好ましい実施例が第5図に示されている。 ラミネート材10は2つの予め製造されたラミネート材10aおよび10bを有



び14とを有している。

第2のラミネート材10bは基材ないしキャリア層15を備えており、該層上には薄肉の SiO_X 層16がPECVD法によって堆積されている。前記層16 は酸素ガスおよび芳香バリアとして作用しており、一般式がxを1.5~2.2 として SiO_X であらわされるシリコン酸化物からなっている。PECVD法によって基材またはキャリア層15上に堆積されるシリコン酸化物層16は50~500Åの厚味を有しており、該厚味は包装ラミネート材10に所望の酸素ガス

およびバリア特性を付与している。基材またはキャリア層15はLDPE層13 とともに液状食品のための包装を形成すべく121℃~260℃の温度で熱シール可能な可撓性熱可塑性材料である。例えば、キャリア層15はLDPEから形成することが可能である。

包装ラミネート材10は第1のラミネート材10aと第2のラミネート材10 bをしてこれらウェブ間に適用される接着剤で互いに接合し、完成された包装ラミネート材10を形成することにより作成される。

第6図は本発明に係る包装ラミネート材の別の実施例であって、折り目形成およびシーリングの際すぐれた酸素ガスおよび芳香バリア特性を示すラミネート材の実施例を示す。包装ラミネート材20は互いに中間の接着剤層21によって永久的に接合される第1のラミネートユニット20aおよび第2のラミネートユニット20bを有している。第1のラミネートユニット20aは紙または板紙からなる剛固ではあるが折り曲げ可能な層22と外側のLDPE層23および24を有している。

第2のラミネート材ユニット20bは基材またはキャリア層25を有しており、該層は例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、アモルファスポリエステル、2軸配向したポリエステルまたはポリプロピレンのような可撓性プラスチックからなっており、ラミネート材ユニット20aと対面する側上において、一

般式がxを1. 5~2. 2としてSi O_X であらわされるシリコン酸化物からなる酸素ガスおよび芳香パリア層26を担持している。基材またはキャリア層25の他方の側は熱可塑性プラスチックスからなる外側層27を有しており、該層27はラミネート材20aの外側熱可塑性層23内の熱可塑性プラスチックスと121 $^{\circ}$ ~260 $^{\circ}$ 0の間の温度で熱シール可能であり、中間の接着剤層28の助けを借りて基材またはキャリア層25に接合される。

この実施例に係るラミネート材20においては、酸素ガスおよび芳香バリアとして作用するシリコン酸化物の層はPECVD法によって作成されており、50~500Åの厚味、好ましくは100~200Åの厚味を備えている。この厚味は、包装ラミネート材から作られる包装容器に所望の酸素ガスおよび芳香バリア特性を付与するのに十分な厚味である。

包装ラミネート材20は予め作成されたラミネート材ユニット20aのウェブと予め作成されたラミネート材ユニット20bのウェブをして、完成された包装ラミネート材20を形成するべくこれら2つのウェブ間に適用された接着剤層により互いに接合せしめることにより製造することが出来る。

第7図は折り曲げ形成およびシーリングの際すぐれた酸素ガスおよび芳香バリアを示す包装物を製造するための、本発明に係る包装ラミネート材の別の実施例を示す。この包装ラミネート材30は、互いに中間の接着剤層31によって永久的に接合される第1のラミネート材ユニット30aおよび第2のラミネート材ユニット30bを有している。第1のラミネート材ユニット30aは、紙または板紙からなる剛固ではあるが折り曲げ可能な芯層32と、熱可塑性プラスチックス33および34からなる外側の包囲層を有している。

第2のラミネート材ユニット30bは、プラスチックスからなる基材またはキャリア層35を有しており、該層はラミネート材ユニット30aから離れる方の側上において、一般式がxを1.5~2.2としてSiO_Xであらわされるシリコン酸化物からなる酸素ガスおよび芳香バリアとして作用する層36を担持している。このシリコン酸化物層36はラミネート材ユニット30aの外側熱可塑性プラスチック層33内の熱可塑性プラスチックと熱シール可能な外側熱可塑性プ



ラスチック層38によって覆われており、該層38はまた中間の接着剤層38を 介してシリコン酸化物層36に接合されている。

包装ラミネート材30と第6図の包装ラミネート材20の異なる点は第2のラミネート材ユニット30bが第1のラミネート材ユニット30aにラミネート化される際シリコン酸化物層36が第1のラミネート材ユニット30aから離れるように対面しているという点である。しかしながら、包装ラミネート材20の場合と同様に、シリコン酸化物層36はプラズマ励起化学蒸着法によって製造されており、50~500Åの厚味を有している。この厚味は包装ラミネート材から作成された包装容器にすぐれた酸素ガスおよび芳香バリア特性を付与するのに十分なものである。

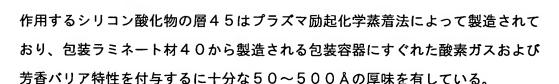
第8図は折り曲げ作用および熱シーリングの際すぐれた酸素ガスおよび芳香バリア特性を示す包装物を製造するための本発明に係る包装ラミネート材の更に別

の実施例を示している。包装ラミネート材40は中間接着剤層41によって互いに永久的に接合される第1のラミネート材ユニット40aと第2のラミネート材ユニット40bとを有している。

第1のラミネート材ユニット40aは、例えば発泡または伸延ポリエチレン、 発泡または伸延ポリプロピレンまたは無機材充填ポリプロピレンのような熱シー ル可能なプラスチック材からなる剛固ではあるが折り曲げ可能な芯層42と、熱 シール可能な熱可塑性プラスチックスにして前記芯層42に対して熱シーリング によって接合可能なプラスチックスからなる外側の包囲層43とを含んでいる。

第2のラミネート材ユニット40bは基材またはキャリア層44を有しており、該層は例えばポリエステルまたはポリプロピレンのような第1のラミネート材ユニット40aの外側熱可塑性プラスチック層43に熱シール可能な熱可塑性プラスチックからなるとともに、第1のラミネート材ユニット40aと対面する側上において層45を担持している。この層45は酸素ガスおよび芳香バリアとして作用しており、一般化学式がxを1.5~2.2としてSiOxであらわされるシリコン酸化物からなっている。

この実施例のラミネート材40においては、酸素ガスおよび芳香バリアとして



第9図は紙または板紙の芯層を有していないバッグタイプのパッケージを製造するための本発明に係る包装ラミネート材50を図式的に例示している。包装ラミネート材50は第1の予め製造されたラミネート材ユニットまたは可撓性プラスチックフイルム50aと、互いに中間接着剤層51によって永久的に接合された第2の予め製造されたユニット50bとを有している。前記第1のラミネート材ユニットまたはプラスチックフイルム50aは通常の熱シーリング機械において121℃~260℃の温度で熱シールすることの出来る例えばポリエステル、ポリエチレンまたはポリプロピレンのような柔軟性に富む熱シール可能な熱可塑性プラスチックの単一層からなっている。第2のラミネート材ユニット50bは基材またはキャリア層52を有しており、該層はそのラミネート材ユニット50

aと対面する側において、一般化学式がxを1. 5~2. 2としてS i O_X としてあらわされるシリコン酸化物からなり酸素ガスおよび芳香バリア層として作用している層 5 3 を担持している。基材またはキャリア層 5 2 は前記第1のラミネート材ユニット 5 0 a 内の熱可塑性層に対して 1 2 1 \mathbb{C} ~2 6 0 \mathbb{C} 0 \mathbb{Z} 0 $\mathbb{$

この実施例のラミネート材50においては、酸素ガスおよび芳香バリアとして作用する層53はプラズマ励起化学蒸着法によって製造されており、包装ラミネート材50から製造されたバッグパッケージに所望の酸素ガスおよび芳香バリア特性を付与する50~500Åの厚味を有している。

包装ラミネート材50は第1のラミネート材ユニット50aの熱可塑性プラスチック層を第2のラミネート材ユニット50bへとこれら2つのユニット間に適用される接着剤層51を介して接合せしめることにより製造される。ラミネート材50は層50a内にかつバリア層53内に部分的に成形用折り曲げ線を含んで

いる、前述のパッケージへと成形可能である。これらの線はラミネート材を予め 定められた線に沿って折り曲げることを容易ならしめている。ラミネート材50 の全ての層が可撓性に富んでいるので、このラミネート材は可撓性壁パッケージ を製造するのに用いることが可能である。

第10図は包装容器内で用いられるシーリングストリップを製造するための本発明に係る包装ラミネート材を図式的に例示している。包装ラミネート材60は第1のラミネート材ユニット60aと第2のラミネート材ユニット60bを有しており、これらのユニットは互いに中間の接着剤層61を介して永久的に接合されている。

第1のラミネート材ユニット60 a はポリエチレンから形成されている。第2のラミネート材ユニット60 b は例えばポリエステル、2 軸配向したポリエステルまたはポリプロピレンのようなプラスチックスからなる基材またはキャリア層62を有しており、該層は第1のラミネート材ユニット60 a から遠去かるほうの側において、一般的化学式がxを1.5~2.2 としてSiO $_x$ であらわされ

るシリコン酸化物からなり、酸素ガスおよび芳香バリアとして作用するバリア層 63を担持している。シリコン酸化物層63は例えばポリプロピレンのような熱可塑性プラスチック64の外側層にして中間の接着剤層65によってシリコン酸 化物層63に接合される外側層によって被覆されている。

第11図はすぐれた酸素ガスおよび芳香バリア特性を示す包装ラミネート材を 製造するための、本発明に係る包装ラミネート材を示している。包装ラミネート 材70は第1のラミネート材ユニットまたはプラスチックフイルム70aと、第 2のユニットにして中間の接着剤層71によって互いに永久的に接合される第2 のラミネート材ユニット70bとを有している。第1のラミネート材ユニット7 Oaは例えば発泡または伸延ポリプロピレン、発泡または伸延ポリエステルまたは無機物充填ポリプロピレンのような可撓性に富んだかまたは折り曲げ可能な熱可塑性プラスチック材を有している。

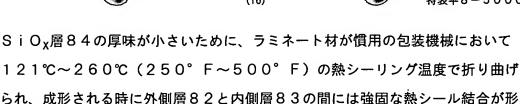
第2のラミネート材ユニット70bは第1のラミネート材ユニット70a内の熱可塑性プラスチックと熱シール可能な熱可塑性プラスチックからなる基材またはキャリア層72を有している。第2のユニット70bの第1のラミネートユニット70aと対面する側は層73を担持しており、該層は一般的化学式がxを1.5~2.2として SiO_X であらわされるシリコン酸化物からなり、酸素ガスおよび芳香バリアとして作用している。

シリコン酸化物層73はプラズマ励起化学蒸着法によって製造されており、包装ラミネート材70に所望の酸素ガスおよび芳香バリア特性を付与する50~500Åの厚味を備えている。

前記包装ラミネート材70は第1のラミネート材ユニット70aと第2のラミネート材ユニット70bをしてそれらの間に適用される中間の接着剤層71を介して互いに接合せしめることによって製造される。

第12図はSiO_X層がパッケージの内部の製品と直接接触している実施例を示している。この実施例においては、包装ラミネート材80はベース層81を含んでおり、該層は紙、発泡芯、PET、ポリアミド、ポリエチレンまたはポリプロピレンのような可撓性のある適当な材質のものとすることが出来る。ベース層81の外側はLDPE層82によって被覆されている。ベース層の内側において、LDPEの層83は第5図の層15および16に関して前述したごとく、SiO_Xの薄肉コーティング84を備えている。前記LDPE層83は適当な接着剤によってベース層に接合してやることが可能である。

 SiO_X コーティングまたは層84はラミネート材が折り曲げられ、熱シールされて容器を形成する時に同ラミネート材の内側に露出されるので、 SiO_X 層 84は容器の中身と直接接触することになる。ラミネート材が食品製品に対して用いられる時には、 SiO_X 層84はこの目的のために許容出来る材質である。何故ならば同層は食品内容物に何らの有害な作用を及ぼさないからである。



成される。包装ラミネート材80を用いて結合部を形成する別の方法は熱をSiOx層84中に伝達してやる必要無くLDPE層83の軟化を誘起せしめる超音波加熱を採用することである。

第12図の実施例に係る好ましい包装ラミネート材の一例として述べると、外側LDPE層は約15 μ m(ミクロン)の厚味を有し、内側LDPE層は約15 μ m(ミクロン)の厚味を有している。ベース層81が存在するならば同層は15 μ m~200 μ m(ミクロン)の厚味を備えているべきである。SiО χ 層84は50~500 Λ の厚味を備えているべきである。これらの厚味の層を有しているラミネート材は良好なバリア特性を有し、漏洩を生ずることなく熱シーリングによりパッケージに成形されることが可能である。

かくして、本発明によれば、例えば欧州特許第0,378,990号に示されるような従来技術に特有な種類の付随的問題点および欠点を生ずることなく、すぐれた酸素ガスおよび芳香バリア特性を示す、導入部で説明したタイプの包装ラ

ミネート材が実現される。特に、プラズマ化学蒸着法によって製造されるシリコン酸化物を含んだ包装ラミネート材にして、該酸化物は50~500Åとわずかな厚味しかなくとも、折り曲げ成形によりすぐれた酸素ガスおよび芳香バリア特性を有する包装容器の製造を可能としている包装ラミネート材が実現される。

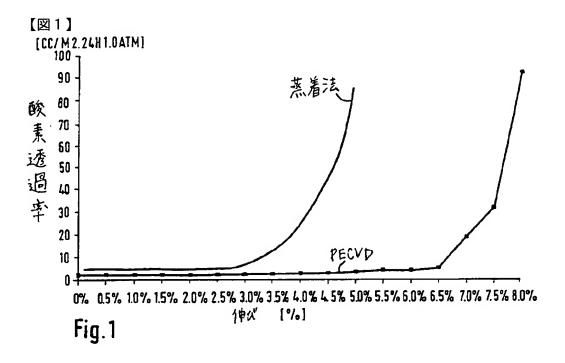
本発明は特定のラミネート構造と関連して説明されてきたが、同発明は当然のことながらそのような構造にのみ限定されるものではない。付記された請求の範囲に規定された本発明の概念の精神および範囲から離脱することなく、基材またはキャリア層および芯層の両者に関してここに述べた以外の他の材質を選定することは可能であり、当業者にとっては自明のことである。例えば、ここに開示した発明概念の範囲内において、基材またはキャリア層のための材質として所望に応じて耐脂性の紙からなる層を採用することが可能である。

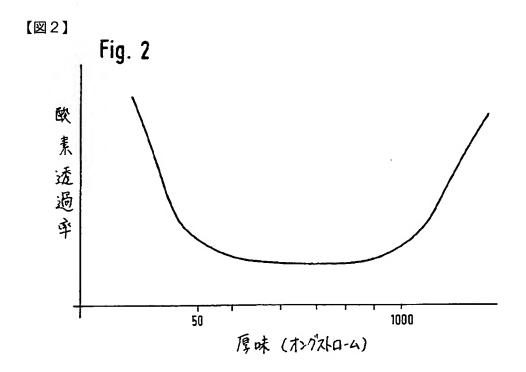
本発明のラミネート材は50Åのごとく小さな厚味でも有効であり、好ましく

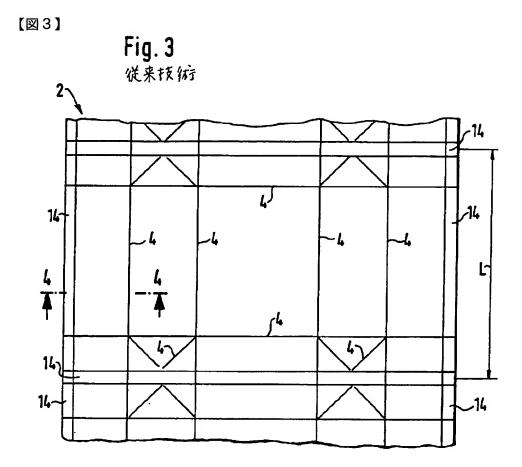
は200人の厚味において有効なガスバリア層を備えている。薄肉コーティングの利点は主としてそれらの内部応力を低く出来ることに関連するすぐれた機械的特性に存する。このことは薄肉コーティングはこの明細書において説明したように、折り曲げにより成形される容器の場合には特に重要となってくるクラック発生に対する良好な抵抗を備えているということを意味している。そのような容器のコーナおよび折り曲げられたエッジは特に鋭敏な領域であり、より厚肉のコーティングを備えた材質を用いるとパッケージのこれらの部分においてクラックが生じ、その結果バリア特性が失なわれることになる。これと対比して、本明細書において開示したような薄肉コーティングは十分に柔軟性および伸延性に富んでいるので、材料を包装容器へと転換しても、最も露出する領域においてさえクラッキングまたは破損を生ずる危険が無い。薄肉コーティングの内部応力が低いということはまたこれらの材料がそらないという特性に反映されている。プラスチックフイルム上に厚肉コーティングを適用すると、以後のラミネート材製造プロセス中に種々の問題点を誘起せしめる可能性がある。

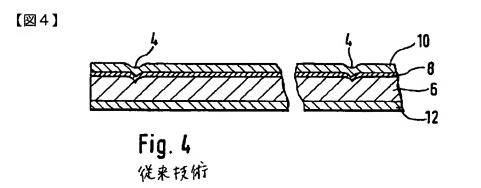
最後に、本発明に係る包装ラミネート材はすぐれた酸素ガスおよび芳香バリア 特性を有することに加えて、同ラミネート材はまたそれが非攻撃タイプのもので あるという利点を有している。すなわち包装ラミネート材のシリコン酸化物層は

果物ジュースのような特に貯蔵に敏感なパッケージの中味と直接接触しても、その芳香の中味や基本的オイルというものを、この種の中味ではかなり発生しがちであるが、「攻撃」するすなわち劣化させるということが無い。









10 b

[図5]
10
11
12
10a

Fig. 5

16-

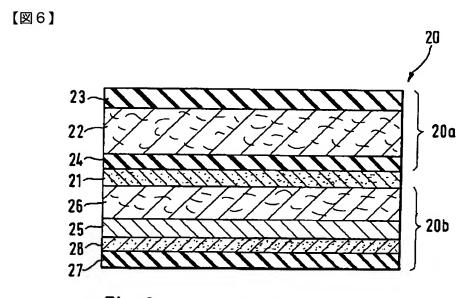
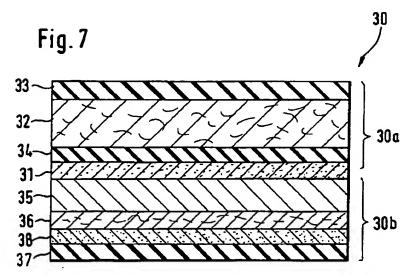
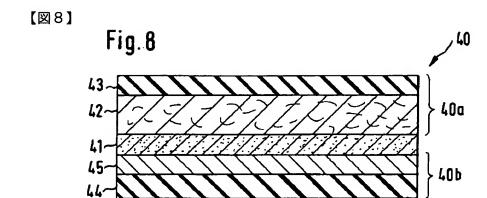
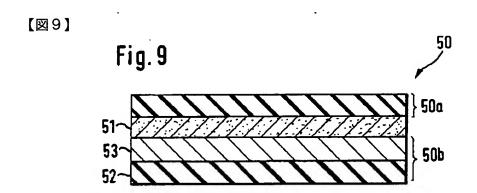


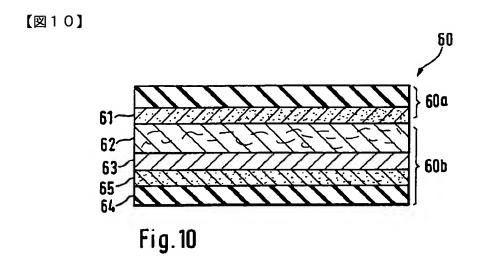
Fig. 6

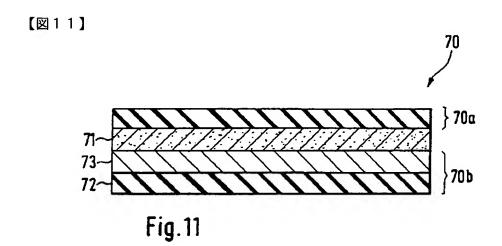
【図7】











[図12]

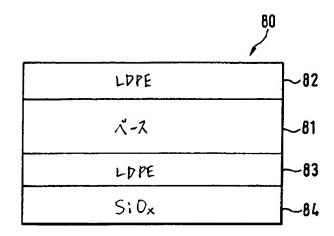


Fig. 12

【国際調査報告】

EP,A,O 378 990 (TETRA PAK HOLDINGS & 1,2,7-13 FINANCE S.A.) 25 July 1990 cited in the application see the whole document 3-6,14 EP,A,O 385 054 (TETRA PAK HOLDINGS & 1,2,6,7, FINANCE S.A.) 5 September 1990 9-11,13 see the whole document 3-5,14 DE,A,41 30 538 (TOPPAN PRINTING CO LTD) 19 1,6,7,9 March 1992 see page 2, line 3 - line 5; claims 1,6; figure see page 3, line 23 - line 33 see page 4, line 43 - line 50 -/ Fortial categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular references article document but published on or after the international filing date document which may throw doubts an priority dating() or which is check to criticitish the publication of the considered to document which may throw doubts an priority dating() or which is check to criticitish the publication of the considered to document and particular reference for datined invention cannot be considered to document of particular reference for datined invention cannot be considered to documents which may throw doubts an priority dating() or which is check to criticitish the publication of check repeat levence (as specified to documents in the constant to take allone to documents in combination being obvious to a great the document of particular reference, the datined invention cannot be commenced to cannot be considered to documents in combination being obvious to a great the document of particular reference for datined invention cannot be combination being obvious to a general taken disording the combination being obvious to a general taken disording the combination being obvious to a general taken disording the combination being obvious to a general taken disording the combination being obvious to a general taken disording the combination being obvious to a general taken disording the combination being obvious to a general taken disording the combination being obvious to a general taken disording the combination being obvious to a general taken disording the combina		INTERNATIONAL SEARCH	REPORT Intern d	Application No
According to intermenental Peters Classifications (PC) as to both assented destination and IPC B. PELDS SEARCHED Scheman documents searched (classifications system followed by distributions systems) Decuments been searched other than museum documentation to the untert that seach documents are methoded in the fields searched Decuments been constitud during the elements result (pages of data base and, where practical, match terms used) Decuments TONSIDERED TO BE RELEVANT Language T Cluston of documents, with indication, where appropriate, of the mineral passager (EP, A, O 378 990 (TETRA PAK HOLDINGS & 1,2,7-13 EP, A, O 385 054 (TETRA PAK HOLDINGS & 1,2,6,7,9 TIMANCE S.A.) 25 July 1990 Cited in the application of document EP, A, O 385 054 (TETRA PAK HOLDINGS & 1,2,6,7,9 FIRANCE S.A.) 5 September 1990 See the whole document DE, A, 41 30 538 (TOPPAN PRINTING CO LTD) 19 March 1992 see page 2, line 3 - line 5; claims 1,6; figure see page 3, line 23 - line 33 see page 4, line 43 - line 50 Figure shape page 3, line 23 - line 33 see page 4, line 43 - line 50 The text document political after the international line documents in the present and line documents on the continuous protection of the continuous or the continuous protection of the continuous or the continuous protection of the continuous protection of the continuous or the continuous protection of the continuous or the continuous or the continuous protection of the continuous or the co			PCT/IB	94/00132
Minimum documents contained (disself-cases system followed by disself-cation systems) Decumentations searched other base management documentations to the surent that each documents are included in the fields examined. Decumentations searched other base management documentations to the surent that each documents are included in the fields examined. Decuments to client the surent to client No. DECUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Address? Comment of Constructs, with Indication, where appropriate, of the informati passagem. Redewant to client No. E.P., A.O. 378 990 (TETRA PAK HOLDINGS & 1,2,7-13 FINANCE S.A.) 25 July 1990 Cited in the application see the whole document. E.P., A.O. 385 054 (TETRA PAK HOLDINGS & 1,2,5,7,9 FINANCE S.A.) 5 September 1990 See the whole document. DE., A. 41 30 538 (TOPPAN PRINTING CO LTD) 19 Anerch 1992 See page 2, line 3 - line 5; claims 1,6; figure see page 3, line 23 - line 33 see page 3, line 23 - line 33 see page 4, line 43 - line 50 Foreign and the product of the or which is not considered to the development of the product of the produ	îpc s	B32B27/08 B65D65/40		
Minimum documents contained (disself-cases system followed by disself-cation systems) Decumentations searched other base management documentations to the surent that each documents are included in the fields examined. Decumentations searched other base management documentations to the surent that each documents are included in the fields examined. Decuments to client the surent to client No. DECUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Address? Comment of Constructs, with Indication, where appropriate, of the informati passagem. Redewant to client No. E.P., A.O. 378 990 (TETRA PAK HOLDINGS & 1,2,7-13 FINANCE S.A.) 25 July 1990 Cited in the application see the whole document. E.P., A.O. 385 054 (TETRA PAK HOLDINGS & 1,2,5,7,9 FINANCE S.A.) 5 September 1990 See the whole document. DE., A. 41 30 538 (TOPPAN PRINTING CO LTD) 19 Anerch 1992 See page 2, line 3 - line 5; claims 1,6; figure see page 3, line 23 - line 33 see page 3, line 23 - line 33 see page 4, line 43 - line 50 Foreign and the product of the or which is not considered to the development of the product of the produ	Accorde			
DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Concentration of the second description description description description description description description			LOGS AND IPC	
DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT COCCUMENTS COCCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT COCCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Mainum		symbols)	
DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Concentration of Concentration of the Concentration of	IPC 5	B32B		
COCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Congrey? Clusion of document, with indication, where appropriate, of the informat parangers E.P., A.O. 378 990 (TETRA PAK HOLDINGS & 1,2,7-13 FINANCE S.A.) 25 July 1990 cited in the application see the whole document E.P., A.O. 385 054 (TETRA PAK HOLDINGS & 1,2,6,7, FINANCE S.A.) 5 September 1990 See the whole document DE, A, 41 30 538 (TOPPAN PRINTING CO LTD) 19 March 1992 see page 2, line 3 - line 5; claims 1,6; figure see page 3, line 23 - line 33 see page 4, line 43 - line 50 -/ Fortier documents are based in the continuous or took see page 4, line 43 - line 50 -/ The document defining the general state of the set which is not considered the calculation to protein state of the settlement state occurrent to the continuous of the continuous of the continuous traction occurrents which may show doubt on principle date of the continuous which is continuous traction and continuous traction occurrents which may show doubt on principle date of the continuous which is continuous traction and continuous tractions of the continuous traction of the	Documents	is an exampled other than minimum documentation to the extent that me	h documents are sucheded in the fiel	de searched
Classon of documents, with indication, where appropriate, of the abrevant parasigns E.P., A.O. 378 990 (TETRA PAK HOLDINGS & FINANCE S.A.) 25 July 1990 cited in the application see the whole document E.P., A.O. 385 054 (TETRA PAK HOLDINGS & 1,2,6,7, FINANCE S.A.) 5 September 1990 See the whole document DE, A., 41 30 538 (TOPPAN PRINTING CO LTD) 19 March 1992 See page 2, line 3 - line 5; claims 1,6; figure See page 3, line 23 - line 33 See page 4, line 43 - line 50 ———————————————————————————————————	Electronic	atta bare constitud during the international search (name of data base	nd, where practical, search terms w	ed)
Classon of documents, with indication, where appropriate, of the abrevant parasigns E.P., A.O. 378 990 (TETRA PAK HOLDINGS & FINANCE S.A.) 25 July 1990 cited in the application see the whole document E.P., A.O. 385 054 (TETRA PAK HOLDINGS & 1,2,6,7, FINANCE S.A.) 5 September 1990 See the whole document DE, A., 41 30 538 (TOPPAN PRINTING CO LTD) 19 March 1992 See page 2, line 3 - line 5; claims 1,6; figure See page 3, line 23 - line 33 See page 4, line 43 - line 50 ———————————————————————————————————				
EP,A,O 378 990 (TETRA PAK HOLDINGS & 1,2,7-13 FINANCE S.A.) 25 July 1990 cited in the application see the whole document EP,A,O 385 054 (TETRA PAK HOLDINGS & 1,2,6,7, FINANCE S.A.) 5 September 1990 See the whole document DE,A,41 30 538 (TOPPAN PRINTING CO LTD) 19 March 1992 see page 2, line 3 - line 5; claims 1,6; figure she page 3, line 23 - line 33 see page 4, line 43 - line 50 -/ Extra document actions for good and the continuation of box C. The transporter of died documents: document defining the general state of the ert which is not considered to be of particular retervance considered to be of particular retervance diated or derive speak reason (as peoched document with or may throw doubte on priority daint() or which is close to enablish the postication dain of snoother diated or derive speak reason (as specified) document retoring to as a real declosure, use, chilistica or document retoring to as a real declosure, use, chilistica or document retoring to as a real declosure, use, chilistica or document for particular retoring to the postication filing date but later date the priority date date date that that date the priority date date date 10 August 1994 The date of the actual completion of the interestional search Authorized of Silver date of the SA Line pages Pages 1000, Th. 31 631 ppo nt. Fex (+31.70) 340.3016 Family 1990 Authorized of Silver Pamiles 011e, S	C. DOCUM	IENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
FINANCE S.A.) 25 July 1990 cited in the application see the whole document EP.A.O 385 054 (TETRA PAK HOLDINGS & 1,2,6,7, FINANCE S.A.) 5 September 1990 See the whole document DE.A.41 30 538 (TOPPAN PRINTING CO LTD) 19 March 1992 see page 2, line 3 - line 5; claims 1,6; figure see page 3, line 23 - line 33 see page 3, line 23 - line 33 see page 4, line 43 - line 50 -/ Further documents are based in the continuation of box C. X Patent family members are listed in smoot. X Course of cited documents: ** document defining the general state of the art which is not considered to be of patents after the international fling date or patenty defining the general state of the art which is not considered to be of patents after the international fling date or other special reaccord or or other special reaccord of a such as discussed or other special reaccord of a such as discussed or other special reaccord of a such as discussed or other special reaccord of a such as discussed or other special reaccord of a such as discussed in security of the same of particular relevance, the dained invention cannot be considered to involve an invention as the same to be of particular relevance the dained invention cannot be considered to involve an invention as the same to be of particular relevance the dained invention cannot be considered to involve an invention as the same to be of particular relevance the dained invention cannot be considered to involve an invention as the same to be of particular relevance the dained invention cannot be considered to involve an invention as the same to be a particular relevance the dained invention cannot be considered to involve an inventor as the same to be a particular relevance the dained invention cannot be considered to involve an inventor as the same than the same to be a particular relevance the dained i	Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rates	ent pattages	Relevant to claim No.
See the whole document EP, A, O 385 054 (TETRA PAK HOLDINGS & 1,2,6,7, FINANCE S.A.) 5 September 1990 See the whole document DE, A, 41 30 538 (TOPPAN PRINTING CO LTD) 19 March 1992 see page 2, 1/me 3 - 1/me 5; claims 1,6; figure see page 3, 1/me 23 - 1/me 33 See page 4, 1/me 43 - 1/me 50 -/ Fetal cargoner of cited documents: document defining this general date of the art which is not considered for the orthogonal date of the art which is not considered to be of personal retrievance earlier document but published on or after the international filing date document but published on or effer the international date of which is cost to enable the upsthesion due to enable the upsthesion due of souther distance or other special reason (as specifically date of another distance or other special reason (as specified) document of personal search to enable the upsthesion of the decrease to enable the decrease of the case of the second of the	X	FINANCE S.A.) 25 July 1990	Ł	1,2,7-13
FINANCE S.A.) 5 September 1990 see the whole document DE,A, 41 30 538 (TOPPAN PRINTING CO LTD) 19 March 1992 see page 2, line 3 - line 5; claims 1,6; figure see page 3, line 23 - line 33 see page 4, line 43 - line 50 -/ Forther documents are based in the continuation of box C.	۲			3-6,14
See the whole document DE,A,41 30 538 (TOPPAN PRINTING CO LTD) 19 March 1992 see page 2, line 3 - line 5; claims 1,6; figure see page 3, line 23 - line 33 see page 4, line 43 - line 50 -/ Further document are based in the continuation of box C.	x	EP,A,O 385 054 (TETRA PAK HOLDINGS	&	
March 1992 see page 2, line 3 - line 5; claims 1,6; figure see page 3, line 23 - line 33 see page 4, line 43 - line 50 -/ Privar documents are based in the continuation of box C.	Y			
Further documents are based in the continuation of box C. Further documents are based in the continuation of box C.	x	March 1992		1,6,7,9
Ferther documents are based in the continuation of box C.		figure	5 1,6;	
Further documents are based in the continuation of box C.		see page 4, line 43 - line 50		
pecial exergores of cited documents: **Gocument defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. **earlier document but published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to be of particular relevance. **document but published on or after the international filing date or which is cited to exist in the publication due of application or which is cited to exist in the publication due of application or other special reason (as specified) **document referring to an oral decionare, use, exhibition or other special reason (as specified) **document published prior to the international filing date but later than the priority date datased **document published prior to the international filing date to application the considered to involve as twenties step when the documents if combined with one or more other such documents, such companies for combined with one or more other such documents, such companies for combined with one or more other such documents, such companies for combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person delibed in the art. **a document published or claimed invention cannot be considered to involve as inventive step when the documents it combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents in combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents marks, such combined with one or more other such documents marks and one of the such documents in consider to considered to documents and the considered to involve as inventive such when the principle		-/-	-	
pecial exergores of cited documents: **Gocument defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. **earlier document but published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to be of particular relevance. **document but published on or after the international filing date or which is cited to exist in the publication due of application or which is cited to exist in the publication due of application or other special reason (as specified) **document referring to an oral decionare, use, exhibition or other special reason (as specified) **document published prior to the international filing date but later than the priority date datased **document published prior to the international filing date to application the considered to involve as twenties step when the documents if combined with one or more other such documents, such companies for combined with one or more other such documents, such companies for combined with one or more other such documents, such companies for combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person delibed in the art. **a document published or claimed invention cannot be considered to involve as inventive step when the documents it combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents in combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents marks, such combined with one or more other such documents marks and one of the such documents in consider to considered to documents and the considered to involve as inventive such when the principle				1
pecial exergores of cited documents: **Gocument defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. **earlier document but published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to be of particular relevance. **document but published on or after the international filing date or which is cited to exist in the publication due of application or which is cited to exist in the publication due of application or other special reason (as specified) **document referring to an oral decionare, use, exhibition or other special reason (as specified) **document published prior to the international filing date but later than the priority date datased **document published prior to the international filing date to application the considered to involve as twenties step when the documents if combined with one or more other such documents, such companies for combined with one or more other such documents, such companies for combined with one or more other such documents, such companies for combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person delibed in the art. **a document published or claimed invention cannot be considered to involve as inventive step when the documents it combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents in combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents marks, such combined with one or more other such documents marks and one of the such documents in consider to considered to documents and the considered to involve as inventive such when the principle	X Furth	or documents are based in the continuation of box C.	Patent family members are lists	d in tento.
document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. The particular relevance of the state of the art which is not considered to be of particular relevance. The particular relevance of the state of the state of another diamon or other speak reason (as specified) or which is clear to existing the particular relevance; the claimed invention cannot be corrected sowd or cannot be considered to involve as inventy stay when the document is taken alone of the state of the stat		gones of cited documents :		
earlier document but published on or after the international filing date of the actual completion of the international search 'X' document which may throw doubts on priority date(t) or which is client to catalish the publicage of the document referring to an oral decionance, use, exhibition or other special reason (as specified) document referring to an oral decionance, use, exhibition or other season document published prior to the international filing date but later than the priority date dates determed there does the priority date dates determed are of the actual completion of the international search 10 August 1994 The action of the international search Pamiles 011e, S Authorized officer Pamiles 011e, S	000802	nt defining the general state of the art which is not red to be of particular relevance	or priority date and not in conflict died to understand the principle or	nternational filing date with the application but theory underlying the
when it deed to exist in the principle of another classes are specified. document of puricular relevance the element invention creates the contemporary of the principle of an oral descioure, use, exhibition or other speam of the principle of an oral descioure, use, exhibition or other speam of the international filling data but later than the priority date datased to camera published prior to the international filling data but later than the priority date datased to other sexual completion of the international search to of the actual completion of the international search To August 1994 The actual completion of the international search Date of ratining of the international search report 3 0, 00, 94 Authorized offsect Pamies 011e, S Pamies 011e, S	मान्यर व	Le "	document of particular relevance; to cause the considered sovel or cause	not be considered to
document reforming to an oral decidence, use, exhibition or other means document probabled prior to the international filling date but later than the priority date desired the of the armal completium of the international search 10 August 1994 The armal completium of the international search Date of resiling of the momentional search containing of the momentional search report 3 0. 48. 94 Authorized officer Pamiles 011e, S Pamiles 011e, S	dissos	or other about placement (to about the of abouter. A-	document of particular relevance; to consider the correctored to involve an	hs claimed invention inventive step when the
Date of the antical completion of the international search 10 August 1994 The eard median earliers of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Pasentian 2 NL - 2230 HV Rujneytz Tel. (+31-70) 340-2040, Tr. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-2016 Pamies 011e, S	ODG E	CIII CIII	document is combined with one or	more other such docu-
10 August 1994 me and mailing address of the ISA			document member of the same pate	
Authorized officer Authorized officer P.B. 5816 Propriate 2				Starth report
Emopous Patent Office, P.B. 5818 Patentian 2 NL - 2230 HV Rymyt Tcl. (+31-70) 340-2050, TL 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3054 Pamies Olle, S			Authornes allies	
Fax (+31.70) 340.3016 PamileS UTIE, 5		Emopean Patent Office, P.B. 5818 Patentiam 2 NL - 2280 HV Rijewijk		
		Fex. (+31-70) 340-3016	ramies Ulle, 3	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

toters all Application No PCT/1B 94/00132

		PCT/IB 94/00132		
<u> </u>	Citation of documents considered to be relevant	Relevant to claim No.		
Y	DATABASE WPI Week 9320, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-164006 (20) & JP,A,5 096 688 (TOYOBO KK) 20 April 1993 see abstract	3,5,6,14		
A	10.5	4		
Y	WO,A,93 05258 (THE BOC GROUP, INC.) 1 April 1993 see abstract; claim 10 see page 5, line 7 - line 14 see page 7, line 5 - line 20 & US,A,5 224 441 () cited in the application	4		
Y	US,A,5 041 303 (WERTHEIMER ET AL.) 20 August 1991 see the whole document	3-5,14		
P,X	EP,A,O 545 856 (ALUSUISSE-LONZA SEVICES AG) 9 June 1993 see page 3, line 26 - line 40; claims 1-5,12; examples see page 4, line 47 - line 48 see page 5, line 18 - line 37	1,6,7,9		
P.A	DATABASE WPI Week 9418, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-148038 (18) & JP,A,5 093 120 (TOPPAN PRINTING CO LTD) 5 April 1994 see abstract	1,3-5		

Form PCT/ISA/2Lk (mathesium of sound shart) (Arty 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Interna Application No. hacteristics on paint family members

PCT/IB 94/00132

· · ·			1 101/10	34/00132
Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	
EP-A-0378990	25-07-90	AU-B-	617233	21-11-91
	20 1. 22	AU-A-	4783990	19-07-90
		CA-A-	2007483	11-07-90
		JP-A-	2233244	14-09-90
		SE-A-	8900082	11-01-89
EP-A-0385054	05-09-90	\$E - B-	468082	02-11-92
		AU-B-	622258	02-04-92
		AU-A-	4784090	19-07-90
		CA-A-	2007482	11-07-90
		JP-A-	2245326	01-10-90
		SE-A-	8900080	11-01-89
		US-A-	5122410	16-06-92
DE-A-4130538	19-03-92	US-A-	5232755	03-08-93
WO-A-9306258	01-04-93	US-A-	5224441	06-07-93
	- -	AU-A-	2572492	27-04-93
		CA-A-	2119561	01-04-93
		EP-A-	0605534	13-07-94
		F1-A-	941439	28-03-94
		PT-A-	100880	31-05-94
US-A-5224441	06-07-93	AU-A-	2572492	27-04-93
		CA-A-	2119561	01-04-93
		EP-A-	0605534	13 - 07-94
		FI-A-	941439	28-03-94
		PT-A-	100880	31-05-94
******		WD-Y-	9305258	01-04-93
US-A-5041303	20-08-91	NONE		
EP-A-0545856	09-06-93	CH-A-	684069	15-07 -94
		CA-A-	2083557	30-05-93

Form PCT/ISA/218 (patent family ensex) (July 1992)